

# Die Dynamik der Formaldehyd-Bisulfit-Reaktion

(Ein Beitrag zum Prinzip der mikroskopischen Reversibilität)

Von

A. SKRABAL und R. SKRABAL

wirkl. Mitgl. d. Akad.  
d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingelangt am 15. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

§ 1. **Das Problem.** Reversible Reaktionen, die auf zwei oder mehreren Bahnen zu einem Gleichgewichte führen, bilden einen *Reaktionszyklus*<sup>1</sup>. Wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten des Reaktionssystems voneinander *unabhängig* sind, so kann ein solcher Reaktionszyklus zu einem „*Wegscheider'schen thermodynamischen Paradoxon*“ führen. Wie R. WEGSCHEIDER<sup>2</sup> vor einem Menschenalter gezeigt hat, *verschwindet* das Paradoxon, wenn zwischen den Koeffizienten bestimmte *Beziehungen* bestehen. Letztere werden durch ein *Prinzip* geregelt, das im Lauf der Jahre verschiedene Namen bekommen hat. Der gebräuchlichste ist „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.). Er soll im folgenden verwendet werden.

Obwohl das P. M. R. von größter theoretischer Bedeutung und Tragweite ist, indem es das *Fundament der ganzen chemischen Dynamik* (Statik und Kinetik) berührt, ist es bisher noch niemals einer experimentellen Überprüfung unterzogen worden. Der Grund ist in den *Schwierigkeiten* zu suchen, die bei einer solchen Überprüfung zu überwinden sind. Zwar gibt es eine Unzahl von chemischen Reaktionen, die auf zwei oder drei Reaktionsbahnen zu einem chemischen Gleichgewichte führen<sup>3</sup>, die experimentelle Überprüfung des P. M. R. setzt jedoch voraus, daß sowohl das *Gleich-*

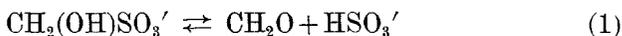
<sup>1</sup> Siehe A. SKRABAL, Mh. Chem. 65 (1935) 275 und Z. Elektrochem. 42 (1936) 228.

<sup>2</sup> R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. 39 (1902) 266 und Mh. Chem. 22 (1901) 849.

<sup>3</sup> Siehe A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33 (1927) 322.

*gewicht selbst* als auch die Reaktionen, die auf den verschiedenen Bahnen von den *beiden Seiten* der Reaktionsgleichung zu diesem Gleichgewichte führen, ihrer *Geschwindigkeit* nach *meßbar* sind.

Reaktionen, die nach dem heutigen Stand unseres Wissens und Könnens diesen Anforderungen genügen, sind sicher *sehr selten*. Wir glaubten, eine solche Reaktion in der Bildung und dem Zerfall der *Formaldehyd-Bisulfitverbindung* in wäßriger Lösung gefunden zu haben. Der Zerfall des Salzes dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichgewichtsreaktion:



und da die freie Formaldehydschwefligsäure nach W. KERP und E. BAUR<sup>4</sup> eine *starke Säure* ist, gilt diese Schreibweise der Zerfallsreaktion auch für stark saure Lösungen. Auch von der Frage der *Konstitution*<sup>5</sup> der Aldehyd-Bisulfitverbindung wird die Dynamik der Reaktion *nicht* berührt.

Das *Gleichgewicht* dieser Zerfallsreaktion ist vor vielen Jahren von W. KERP<sup>6</sup> gemessen worden. Es ist praktisch ganz auf der *Assoziationsseite* gelegen. Das erschwert die Messung der *Dissoziationsgeschwindigkeit*. Hier hilft ein von T. D. STEWART und L. H. DONNALLY<sup>7</sup> angewandter Kunstgriff. Er besteht in der Messung der Dissoziationsgeschwindigkeit bei *Gegenwart von Jod*. Da letzteres das gebildete  $\text{HSO}_3'$  praktisch vollkommen und momentan<sup>8</sup> wegnimmt, läuft die Reaktion (1) *vollständig* ab, und weil die Geschwindigkeit dieser Reaktion von der Jodkonzentration *unabhängig* ist, ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Bisulfitverbindung geschwindigkeitsbestimmend. Letztere wird durch Jod *nicht* oxydiert, was aus zahlreichen Beobachtungen der Analytiker hervorgeht<sup>9</sup>.

<sup>4</sup> W. KERP u. E. BAUR, Arb. d. Gesundheitsamtes **26** (1907) 231.

<sup>5</sup> BEILSTEIN, Handb. organ. Chem. 1. Ergänzungswerk I (1928) 303 (Fußnote).

<sup>6</sup> W. KERP, Arb. d. Gesundheitsamtes **21** (1904) 180, 372.

<sup>7</sup> T. D. STEWART u. L. H. DONNALLY, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2333, 3555 u. 3559.

<sup>8</sup> Vgl. A. SKRABAL u. A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. **33** (1927) 42.

<sup>9</sup> Vgl. u. a. H. BUCHERER u. A. SCHWALBE, Ber. dtsch.chem. Ges. **39** (1906) 2814; E. v. MEYER, J. prakt. Chem. [2] **77** (1908) 61; F. RASCHIG u. W. PRAHL, Liebigs Ann. Chem. **448** (1926) 265; W. LEDBURY u. R. TAYLOR, J. Soc. chem. Ind. **45** T 85—89 nach Chem. Zbl. **1926** I, 3137; J. M. KOLTHOFF, Maßanalyse, 2. Aufl. (Berlin 1931), II. Bd. S. 490; L. H. DONNALLY, Ind. Engng. Chem. **5** (1933) 91.

Das Jod wirkt somit als chemischer Depolarisator, der einen *meßbaren Umsatz* nach der Dissoziationsseite bewirkt, ohne die *Geschwindigkeit* der Dissoziation zu beeinflussen. Für sich ist letztere wegen des geringen Umsatzes nicht gut meßbar, wenigstens nicht in *saurer Lösung*.

Die Messungen von T. D. STEWART und L. H. DONNALLY, die an der *Benzaldehydbisulfitverbindung* und mit Hilfe von SÖRENSEN<sub>schen</sub> Puffern vorgenommen wurden, haben ein *Minimum* der Geschwindigkeit bei der Säurezahl  $p_H=1.8$  ergeben. Unsere an der *Formaldehydverbindung* vorgenommenen Messungen haben ein Minimum bei  $p_H=1.26$  gezeigt, das also nur ein wenig mehr nach der sauren Seite verschoben ist. Weit abseits von diesem  $p_h$  verläuft der Zerfall der Formaldehydverbindung als *saure* bzw. *alkalische Hydrolyse*.

Bezeichnet  $C$  die Formaldehydbisulfitverbindung und gleichzeitig ihre Konzentration,  $C'$  ihre zeitliche Veränderlichkeit, so gilt für die Zerfallsgeschwindigkeit die Gleichung einer Nebenwirkung:

$$-C' = (hk_s + k_w + ik_a)C, \quad (2)$$

wo  $h=[H^+]$  und  $i=[OH^-]$  und die indizierten  $k$  die drei Konstanten der sauren Reaktion, der unkatalysierten Reaktion und der alkalischen Reaktion bedeuten. Selbstredend sind  $h$  und  $i$  miteinander durch  $hi=w$  verknüpft, wo  $w=10^{-14}$  das Ionenprodukt des Wassers ist. Die *Dissoziation* der Formaldehydverbindung verläuft somit *meßbar auf drei Reaktionsbahnen*.

Die *Assoziation* von Formaldehyd und Bisulfit zur Formaldehydbisulfitverbindung erfolgt hingegen mit einer Geschwindigkeit, die außerordentlich *groß* und an der *Grenze der Meßbarkeit* gelegen ist. Durch einen genialen Kunstgriff ist es C. WAGNER<sup>10</sup> gelungen, diese rasche Reaktion meßbar zu gestalten. Er bestand darin, daß diese Reaktion nach der Art der LANDOLT<sub>schen</sub> Reaktion aus den Reaktionszeiten erschlossen wurde, die bis zum vollständigen *Aufbrauch des Bisulfits* verstrichen. Wir kommen auf diese sinnvolle Methode im experimentellen Teil zurück.

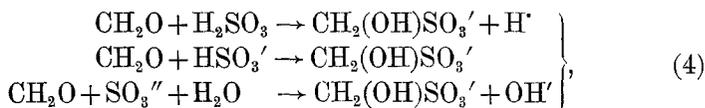
Die Messungen von C. WAGNER haben nun ergeben, daß sowohl das *Bisulfition* als auch das *Sulfition* mit dem Aldehyd nach einer bimolekularen Reaktion mit einer *bestimmten* Geschwindigkeit reagieren. Macht man nun die naheliegende und vollauf be-

<sup>10</sup> C. WAGNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 2873.

rechtigte Annahme, daß das nämliche auch für die *undissoziierte schweflige Säure* gilt, so folgt für die *Bildungsgeschwindigkeit* der Aldehydbisulfitverbindung die Gleichung der *Nebenwirkung*:

$$C' = (k_0 S + k_1 B + k_2 Q) A, \quad (3)$$

wo  $A$  die Konzentration des Aldehyds und  $S, B, Q$  die der drei Existenzformen der schwefligen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3'$  und  $\text{SO}_3''$  bedeuten. Die drei Glieder der Geschwindigkeitsgleichung (3) entsprechen somit den drei Reaktionen:



deren Verlauf aus der Erfahrung *bekannt* und *gesichert* ist. Somit erfolgt auch die *Bildung* der Formaldehydbisulfitverbindung auf *drei Reaktionsbahnen*.

Es ist nun ein leichtes, die Gleichung (3) der Bildungsgeschwindigkeit mit der Gleichung (2) der Dissoziationsgeschwindigkeit zu Paaren inverser Reaktionen und damit zum Gleichgewicht nach Reaktion (1) in Konnex zu bringen. Ist  $h$  die herrschende Wasserstoffionenkonzentration, so gelten die Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{l} hB = \delta_1 S \\ hQ = \delta_2 B \\ hi = w \end{array} \right\} \quad (5)$$

wo  $\delta_1$  und  $\delta_2$  die *beiden Dissoziationskonstanten* der schwefligen Säure bedeuten. Die Gleichgewichte (5) stellen sich erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit ein.

Wir können somit  $S$  und  $Q$  bzw.  $h$  mit Hilfe von (5) eliminieren und erhalten an Stelle der Gleichung (3) für die *Bildungsgeschwindigkeit* der Bisulfitverbindung:

$$C' = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a) A B, \quad (6)$$

worin bedeuten:

$$\lambda_s = \frac{k_0}{\delta_1} \quad \lambda_w = k_1 \quad \lambda_a = \frac{\delta_2 k_2}{w} \quad (7)$$

die *drei Koeffizienten* der sauren, der unkatalysierten und der alkalischen *Bildungsreaktion*.

Für die Geschwindigkeit der *reversiblen Reaktion* folgt somit aus (2) und (6):

$$C' = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a) AB - (hk_s + k_w + ik_a) C \quad (8)$$

und daher für  $C' = 0$  oder das *kinetische Gleichgewicht*:

$$\frac{AB}{C} = \frac{hk_s + k_w + ik_a}{h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a}, \quad (9)$$

also eine *Funktion der Azidität*  $h$ , während die *Thermodynamik* nach:

$$\frac{AB}{C} = K \quad (10)$$

eine *Konstante* für den Massenwirkungsbruch fordert.

Die Gleichung (9) ist ein *Wegscheider'sches Paradoxon*. Es *verschwindet*, wenn man von der Dreiwegreaktion verlangt, daß die Geschwindigkeiten auf den *drei Bahnen gleichzeitig Null* werden. Wir schreiben die Gleichung (8) in der Form an:

$$C' = h(\lambda_s AB - k_s C) + (\lambda_w AB - k_w C) + i(\lambda_a AB - k_a C), \quad (11)$$

aus welcher das Vorhandensein dreier „*Richtungsdifferenzen*“ deutlicher hervorgeht. Wenn letztere *gleichzeitig Null* werden sollen, so muß gelten:

$$\frac{k_s}{\lambda_s} = \frac{k_w}{\lambda_w} = \frac{k_a}{\lambda_a}. \quad (12)$$

Die beiden Gleichungen in (12) sind der mathematische Ausdruck für das P. M. R. Somit sind nach dem P. M. R. von den *sechs* Koeffizienten in der Geschwindigkeitsgleichung (8) *nur vier unabhängig*, die *übrigen zwei* folgen aus den Gleichungen in (12). Je nachdem, *welche zwei* der sechs Koeffizienten wir mit Hilfe von (12) eliminieren, erhalten wir aus (9)

$$\frac{AB}{C} = \frac{k_s}{\lambda_s} = \frac{k_w}{\lambda_w} = \frac{k_a}{\lambda_a} = K \quad (13)$$

und der Widerspruch mit der thermodynamischen Forderung (10) ist behoben, das WEGSCHEIDER'sche Paradoxon verschwunden.

Aus den Beziehungen (12) folgen hinsichtlich der „*Reaktionskurve*“ oder „*Stabilitätskurve*“<sup>11</sup> der Dissoziationsreaktion einerseits, der Assoziationsreaktion andererseits eine Reihe weiterer Zusammenhänge.

<sup>11</sup> Über diese sowie über die folgenden Begriffe siehe: A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **33** (1927) 322; A. SKRABAL u. A. ZAHORKA, Mh. Chem. **53/54** (1929) 562; A. SKRABAL, Mh. Chem. **67** (1935) 118.

Für die *Azidität des Stabilitätsmaximums* folgt:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_a}{k_s} w} = \sqrt{\frac{\lambda_a}{\lambda_s} w}, \quad (14)$$

sie ist also für die Dissoziation und Assoziation *dieselbe*.

Für das Verhältnis  $\nu$  der Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion zu den Geschwindigkeiten der sauren und alkalischen Reaktion im Stabilitätsmaximum berechnet sich:

$$\nu = \frac{k_w}{2 \sqrt{k_a k_s w}} = \frac{\lambda_w}{2 \sqrt{\lambda_a \lambda_s w}}. \quad (15)$$

Es ist also für die Dissoziation und Assoziation *gleich*. Daher ist auch der *Stabilitätsbereich*:

$$s = 2 \log 2\nu \quad (16)$$

für beide Reaktionen *derselbe*.

Das nämliche gilt bezüglich der Aziditäten der *zwei Punkte maximaler Krümmung* der Stabilitätskurve:

$$h_1 = \frac{k_w}{k_s} = \frac{\lambda_w}{\lambda_s} \quad (17)$$

$$h_2 = \frac{k_a w}{k_w} = \frac{\lambda_a w}{\lambda_w}. \quad (18)$$

Endlich folgt für die Geschwindigkeiten  $k$  der *Dissoziation* und  $\lambda$  der *Assoziation* bei der *gleichen* Azidität  $h$  bzw.  $i$ :

$$\begin{aligned} k &= h k_s + k_w + i k_a \\ \lambda &= h \lambda_s + \lambda_w + i \lambda_a \end{aligned} \quad (19)$$

aus den Relationen (13) die Beziehung:

$$k = K \lambda. \quad (20)$$

Die Stabilitätskurven der Dissoziationsreaktion und der Assoziationsreaktion sind somit im Falle der Gültigkeit des P. M. R. *identisch*. Durch Parallelverschiebung der einen längs der Ordinate kann man sie zur *Deckung* bringen.

Diese von dem P. M. R. geforderten Beziehungen waren somit durch das Experiment zu überprüfen.

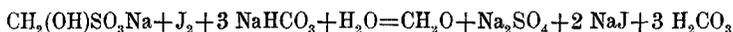
§ 2. **Die Präparate.** Zur Darstellung des *Formaldehyd-Bisulfits* sind wir im wesentlichen nach der Methode von K. KRAUT<sup>12</sup>

<sup>12</sup> K. KRAUT, Liebigs Ann. Chem. 258 (1890) 95.

vorgegangen, doch haben wir sie, da wir eine größere Menge des Salzes benötigten, in einigen Punkten verbessert. Wir geben das genaue Rezept wieder.

Ein Mol  $\text{CH}_2\text{O}$  oder 30 g in Form von Polyoxymethylen (Trioxymethylen des Handels) und ein halbes Mol pulverisiertes „Metabisulfit“  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  oder 96 g wurden mit 100  $\text{cm}^3$  Wasser unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Wenn die Bildung der Verbindung einsetzt, schäumt das Reaktionsgemisch auf, worauf die Reaktion durch kurzes Erwärmen zu Ende geführt wird. Die erhaltene Lösung wird zur Entfernung des Ungelösten (Schmutz) noch heiß durch eine größere Nutsche rasch abgesaugt, in den Reaktionskolben zurückgebracht, mit 500  $\text{cm}^3$  Alkohol versetzt und am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nachdem man ein wenig abkühlen gelassen hat, wird die *zweischichtige* Lösung in eine Kristallisierschale gegossen und zugedeckt. Während des Abkühlens erfolgt unter Verschwinden der wäßrigen Schichte die Ausscheidung der Verbindung in großen, prächtigen Kristallen. Letztere werden abgenutscht und mit Alkohol gewaschen, während die Mutterlauge und der Waschkalkohol für die Herstellung der folgenden Portion an Stelle des Alkohols in Verwendung genommen werden. Die Ausbeute an dem Salze  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$  betrug 137 g oder 90% der Theorie.

Zur Analyse wurden 0,1785 g des Salzes gelöst, mit  $\text{NaHCO}_3$  und einem Überschuß an 0,1 n-Jodlösung versetzt und letzterer nach einiger Zeit mit Thio-sulfat zurückgemessen. Der Verbrauch betrug 23,42  $\text{cm}^3$  0,1 n-Lösung. Die Reaktionsgleichung:



verlangt 23,47  $\text{cm}^3$ . Das Salz ist also chemisch rein.

Die Herstellung der wäßrigen *Formaldehydlösung* wurde nach den Angaben von F. AUERBACH und H. BARSCHALL<sup>13</sup> vorgenommen. Ihr Gehalt wurde nach der Rosolsäuremethode<sup>14</sup> ermittelt.

§ 3. **Das Gleichgewicht.** Die Gleichgewichtskonstante  $K$  (10) wurde vor langer Zeit von W. KERP (loc. cit.) in der Weise ermittelt, daß er eine gewogene Menge der Aldehyd-Bisulfitverbindung in Wasser löste und den Grenzwert des durch Dissoziation entstehenden Bisulfits jodometrisch bestimmte. Aus der Dissoziation des *Natriumsalzes* fand W. KERP:

$$K = 1,2 \cdot 10^{-7} (25^\circ). \quad (21)$$

Aus der Dissoziation der *freien* formaldehydschwefligen Säure fanden W. KERP und E. BAUR im Mittel  $1,6 \cdot 10^{-7}$  (25°), also nur unwesentlich verschieden von obigem Werte.

<sup>13</sup> F. AUERBACH u. H. BARSCHALL, Arbeiten des Gesundheitsamtes 22 (1905) 584 u. 27 (1907) 183.

<sup>14</sup> Literatur über diese Methode bei A. SKRABAL u. K. H. MIRTLE, Z. physik. Chem. 111 (1924) 98.

Die Messungen des Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit auf *analytischem* Wege fußen alle darauf, daß in entsprechend *saurer Lösung* das Gleichgewicht auf der Assoziationsseite gelegen ist und sich von der Dissoziationsseite her nur sehr langsam einstellt. Dieser Sachverhalt ermöglicht auch die *maßanalytische Bestimmung* des Formaldehyds mit Hilfe von  $\text{NaHSO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Wenn daher die durch Dissoziation der Verbindung  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$  entstehende geringe Menge  $\text{NaHSO}_3$  mit Jod zu  $\text{NaHSO}_4$  wegtitriert wird, steigt die Azidität derart, daß die *Nachdissoziation* der Verbindung während der Titrationsdauer unmerklich ist. Dasselbe gilt auch für die jodometrische Bestimmung der Aldehyde nach M. RIPPER<sup>15</sup>, nach welcher die Aldehydlösung mit einem Überschuß an  $\text{NaHSO}_3$  versetzt und letzterer mit Jod zurückgemessen wird.

Wir haben das Gleichgewicht auch in solchen Lösungen gemessen, in denen die schweflige Säure als  $\text{NaHSO}_3$  neben  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder nur als  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  vorhanden ist.

Bedeutet  $c$  die gewählte Anfangskonzentration von  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$  und  $x$  den Umsatz im Gleichgewichte, so ist

$$\begin{aligned} C &= c - x & A &= x \\ B &= \frac{h x}{\delta_2 + h} & Q &= \frac{\delta_2 x}{\delta_2 + h} \end{aligned}$$

und

$$K = \frac{AB}{C} = \frac{h x^2}{(h + \delta_2)(c - x)}.$$

Wählen wir  $c \gg x$  und  $h = \delta_2 = 10^{-7}$ , so ist  $Q = B$  und

$$K = \frac{x^2}{2c}.$$

Die Bedingungen sind bei folgendem „Kopf“:



erfüllt. Unter dem „Kopf“ wollen wir die anfängliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten je Liter verstehen. Alle unsere Messungen wurden bei 25° ange stellt.

Zur Analyse des Gleichgewichtssystems wurden 50 cm<sup>3</sup> der Probe in eine Lösung von 5 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl + 10 cm<sup>3</sup> 0.01 n-Jod ge-

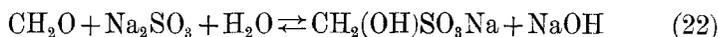
<sup>15</sup> M. RIPPER, Mh. Chem. 21 (1900) 1079.

gossen und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückgemessen. In obigem Reaktionsgemisch betrug der Verbrauch für die durch Dissoziation entstandene schweflige Säure nach 30 Stunden  $5'41 \text{ cm}^3$ , nach weiteren 41 Stunden  $4'61 \text{ cm}^3$ , im Mittel also  $5'01 \text{ cm}^3$   $0'01 \text{ n}$ -Lösung, woraus  $x=0'0005$  folgt, und für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(5'10^{-4})^2}{2} = 1'25 \cdot 10^{-7}$$

in Übereinstimmung mit dem Befund von W. KERP.

Das in stark alkalischer Lösung sich einstellende Gleichgewicht:



wurde von uns von *beiden Seiten* gemessen. Die Gleichgewichtskonstante ist hier

$$\Omega = \frac{A Q}{i C} = \frac{K}{\delta_2} = 1'2 \quad (23)$$

oder in genügend genauer Annäherung  $\Omega = 1$ .

Geht man von äquivalenten Mengen Aldehyd und Sulfit aus und ist  $a$  die Anfangskonzentration der beiden, so ist im Gleichgewichte, das sich hier so gut wie *momentan* einstellt:

$$\frac{x^2}{(a-x)^2} = \Omega$$

oder für  $\Omega = 1$ :

$$x = \frac{a}{2}. \quad (24)$$

Zur Analyse wurde eine Probe in eine *angesäuerte* Jodlösung gegossen und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückgemessen. Der Versuch ergab in der Tat die Beziehung (24) oder die *hälftige Bildung* der Bisulfitverbindung genügend genau. Das gleiche ergab die *Spaltung* der Bisulfitverbindung mit der äquivalenten Menge Lauge. Über die größenordnungsmäßige Richtigkeit der *Kerpsehen Konstante* besteht somit *kein Zweifel*.

Damit sind nun auch die theoretischen Grundlagen für die *Titrationmethode* des Aldehyds nach G. LOMME<sup>16</sup> gegeben. Hier wird die Lösung des Aldehyds mit einem Überschuß an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  versetzt und das nach (22) entstandene Alkali mit Säuren aus- titriert. Weil sich das Gleichgewicht (22), so lange noch freies

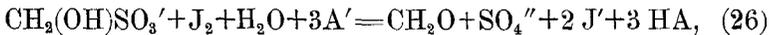
<sup>16</sup> G. LOMME, Chem.-Ztg. 27 (1903) 896.

Alkali vorhanden ist, immer wieder von neuem einstellt, ist in der austitrierten Lösung:

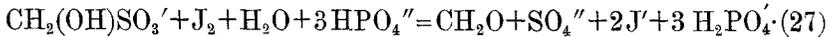
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{B} = \frac{K}{\sqrt{10^{-7} \cdot Q}} = z, \quad (25)$$

wo  $\alpha$  der Dissoziationsgrad der Bisulfitverbindung,  $Q$  die Konzentration des Sulfits in der austitrierten Lösung und  $10^{-7}$  die Hydrolysekonstante des Sulfits ist. Wenn die Analyse möglich sein soll, muß  $\alpha \ll 1$  und  $\alpha = z$  sein. Wählen wir  $Q = 0.1$ , so ist für  $K = 10^{-7}$  in der Tat  $\alpha = 10^{-3} \ll 1$  und also die Titrationsmethode gehörig genau. Wäre  $K$  wesentlich größer, so wäre die Titrationsmethode unmöglich.

§ 4. Die alkalische Hydrolyse der Bisulfitverbindung. Sie verläuft derart rasch, daß zu ihrer Messung eine Essigsäure-Acetat- bzw. eine Primär-Sekundärphosphatlösung angewandt werden mußte. Die *Bruttogleichung* der gemessenen Reaktion lautet alsdann:



wo  $A$  der Essigsäurerest ist, bzw.



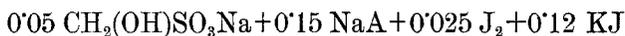
Bedeutet  $(c-x)$ ,  $(a-x)$ ,  $(s+x)$  die laufenden Konzentrationen der Bisulfitverbindung, der *alkalischen* und der *sauren* Komponente des Puffers in Äquivalenten der Reaktionsgleichung oder in „Umsatzquanten“<sup>17</sup>, so gilt für die Geschwindigkeit unter der Voraussetzung, daß allein die alkalische Hydrolyse der Bisulfitverbindung geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_a i (c-x) = \frac{k_a w}{\delta} \cdot \frac{(c-x)(a-x)}{(s+x)} \\ \frac{k_a w}{\delta} &= K, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

wo  $\delta$  die Dissoziationskonstante des Puffers (Essigsäure bzw. Phosphorsäure nach der zweiten Stufe) ist.

<sup>17</sup> Vgl. F. HABER, Thermodynamik der Gasreaktionen (München und Berlin 1905) S. 7.

Von den angestellten Messungen geben wir *eine* in extenso wider.



$t_2 - t_1$	$V$	$100(c-x)$	$10^4 K$
—	22'72	4'772	—
30	18'44	4'344	3'10
40	15'81	4'081	2'95
58	13'35	3'835	2'81
66	11'27	3'627	2'88
186	7'33	3'233	2'86
117	5'63	3'063	2'72
123	4'07	2'907	2'86

Zur Analyse des reagierenden Systems wurden  $50 \text{ cm}^3$  Probe in  $5 \text{ cm}^3$   $2 \text{ n-HCl}$  gegossen und dadurch fixiert. Das vorhandene Jod wurde hierauf mit  $0'1 \text{ n-Thiosulfat}$  titriert. Der Verbrauch in Kubikzentimetern findet sich unter  $V$ . Aus ihm folgt die laufende Konzentration  $(c-x)$  der Bisulfitverbindung. In vorstehendem Zeitversuch ist  $s=0$  und  $a=c$ . Daher lautet das Integral der Gleichung (28):

$$K(t_2 - t_1) = c \left[ \frac{1}{c-x_2} - \frac{1}{c-x_1} \right] - \ln \frac{c-x_1}{c-x_2}. \quad (29)$$

Von den übrigen Messungen geben wir nur das *Ergebnis* an. Es sind das die *Acetatversuche*:

$c$	NaA	$\text{J}_2$	KJ	$10^4 K$
0'05	0'15	0'0580	0'15	3'06
0'05	0'15	0'0250	0'06	2'72
0'05	0'15	0'0250	0'12	2'87
0'05	0'3	0'0575	0'147	3'06
0'1	0'3	0'0577	0'149	3'30
				3'00

und die *Phosphatversuche*:

$c$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{J}_2$	KJ	$100 K$
0'05	0'15	0'15	0'0571	0'15	2'60
0'05	0'15	0'3	0'0556	0'15	2'16
0'05	0'15	0'3	0'0550	0'15	2'17
					2'31

Wie ersichtlich, ist der Wert von  $K$  von der Konzentration des Jods und des Jodids nicht merklich abhängig, wie es sein muß, wenn die Hydrolyse der Bisulfitverbindung zeitbestimmend

ist. Somit berechnet sich für die Konstante der alkalischen Hydrolyse aus den Acetatversuchen nach (28):

$$k_a = 3'00 \cdot 10^{-4} \cdot 1'8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{14} = 5'4 \cdot 10^5$$

und aus den Phosphatversuchen:

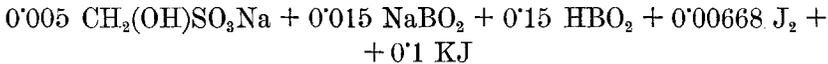
$$k_a = 2'31 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{14} = 4'6 \cdot 10^5.$$

Mit Berücksichtigung der Zahl der Messungen folgt somit als *Generalmittel*:

$$k_a = \frac{1}{2} (5 \cdot 5'4 + 3 \cdot 4'6) 10^5 = 5'1 \cdot 10^5 \quad (30)$$

mit der *Minute* als Zeiteinheit.

Schließlich wurde in folgendem „*Schüttversuch*“ die Reaktion in *möglichst alkalischer* Lösung gemessen. Aus dem Werte von  $k_a$  läßt sich berechnen, daß in einer Borat-Borsäurelösung die Geschwindigkeit *eben noch meßbar* ist. Zur Startzeit der Reaktion wurden aus paraffinierten Bechergläsern die Lösungen von Borat-Borsäure und Jodjodkalium einerseits, von Formaldehydbisulfit andererseits in *einem Guß* zusammengeschüttet, und  $100 \text{ cm}^3$  des derart hergestellten Gemisches wurden durch plötzliches Eingießen in  $10 \text{ cm}^3$  *n*-HCl fixiert und mit  $0'1$  *n*-Thiosulfat titriert. Die Zeit zwischen Start und Ziel wurde mit einer *Stoppuhr* abgenommen.



$t$	$V$	$10^3(c-x)$	$100 K$
10'3	12'66	4'65	7'31
19'0	12'32	4'48	6'14
30'1	11'95	4'29	5'49
40'5	11'56	4'10	5'47
62'8	11'00	3'82	4'98
92'1	10'30	3'47	4'87

Unter  $t$  steht die Reaktionszeit in *Sekunden*, unter  $V$  der Verbrauch an  $0'1$  *n*-Thiosulfat pro  $100 \text{ cm}^3$  Probe und unter  $K$  die nach:

$$Kt = (s + c) \left[ \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right] - \ln \frac{c}{c-x}$$

berechnete Konstante. Die Anfangskonzentrationen sind  $a = c = 0'005$  und  $s = 0'05$ . Hieraus berechnet sich für die *Minute* als Zeiteinheit:

$$k_a = 5'71 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{14} \cdot 60 = 2'0 \cdot 10^5.$$

Die Messung hat lediglich den Charakter eines *Tastversuches* und die Übereinstimmung des Ergebnisses mit den vorstehenden, aus den Acetat- und Phosphatversuchen gewonnenen Konstanten ist daher eine genügende.

Unsere Konstante  $k_a$  ist somit über einen Bereich von etwa  $i=10^{-8}$  bis  $10^{-4}$ , also über *vier Zehnerpotenzen* der Alkalität, experimentell verifiziert.

### § 5, Die Hydrolyse der Bisulfitverbindung durch Säuren.

Die Bisulfitverbindung des Formaldehyds ist in Gegenwart von Säuren derart *stabil*, daß W. KERP und E. BAUR (loc. cit.) zur Annahme gelangten, daß ihr Zerfall durch Wasserstoffion *verzögert* wird. In der Tat ließ das Reaktionsgemisch:



auch nach einem monatlangen Zuwarten eine Abnahme des Jodtiters mit Sicherheit *nicht* erkennen.

Erst als zu Lösungen übergegangen wurde, die in bezug auf die Bisulfitverbindung sehr konzentriert, in bezug auf Jod *verdünnt* waren, ergab sich eine zeitliche Abnahme des Jodtiters.

Bei den folgenden drei Zeitversuchen wurden etwa  $12 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches zur Vermeidung einer Jodverflüchtigung in Röhrchen eingeschmolzen und in den Thermostaten gebracht. Zur Analyse wurden die Röhrchen geöffnet, mit Hilfe einer Pipette wurde ihnen eine Probe von  $10 \text{ cm}^3$  entnommen und in letzteren wurde das Jod mit  $0\cdot01 \text{ n}$ -Thiosulfat titriert. Aus dem Verbrauch  $V$  wurde die Differenz  $(x_2 - x_1)$  der Umsatzvariablen berechnet. Weil  $c=1=\text{konst.}$  zu setzen ist, ferner in den beiden ersten Versuchen auch  $h=\text{konst.}$  ist, berechnet sich die *konstante Geschwindigkeit* nach:

$$R = k = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}. \quad (31)$$

Die Bruttogleichung der gemessenen Reaktion ist:



Im dritten Zeitversuch mit der Konzentration  $s=0\cdot04$  der Katalysatorsäure ist  $h$  nicht mehr konstant, sondern nach  $h=s+3x$  variabel. In diesem Zeitversuch ist daher auch das nach (31) berechnete  $R$  nicht mehr konstant.

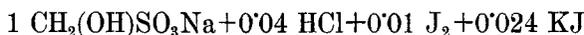
Wir lassen nunmehr die Ergebnisse der drei Zeitversuche folgen:



$t_2 - t_1$	—	227	244	873	322
$V$	17\cdot74	16\cdot13	14\cdot58	8\cdot74	6\cdot64
$10^4(x_2 - x_1)$	—	8\cdot05	7\cdot75	29\cdot20	10\cdot50
$10^6 R$	—	3\cdot55	3\cdot18	3\cdot35	3\cdot26



$t_2 - t_1$	—	207	264	800	346	310	858
$V$	17\cdot11	16\cdot07	14\cdot73	10\cdot56	8\cdot84	7\cdot73	2\cdot87
$10^4(x_2 - x_1)$	—	5\cdot20	6\cdot70	20\cdot85	8\cdot60	7\cdot35	22\cdot50
$10^6 R$	—	2\cdot51	2\cdot54	2\cdot61	2\cdot48	2\cdot37	2\cdot62



$t_2 - t_1$	—	544	822	584	859
$V$	17\cdot28	15\cdot10	11\cdot87	9\cdot45	5\cdot84
$10^4(x_2 - x_1)$	—	10\cdot90	16\cdot15	12\cdot10	18\cdot05
$10^2(s + 3x)$	4\cdot408	4\cdot735	5\cdot219	5\cdot582	6\cdot124
$10^6 R$	—	2\cdot00	1\cdot96	2\cdot07	2\cdot10

Mit Berücksichtigung des „Gewichtes“, für welches die Differenz  $(x_2 - x_1)$  angenommen wurde, berechnet sich als Mittelwert aus dem ersten Versuche  $10^6 R = 3\cdot34$  und aus dem zweiten  $10^6 R = 2\cdot51$ .

Das  $R = k$  setzt sich im allgemeinen aus den drei Gliedern  $k = h k_s + k_w + i k_a$  zusammen. Aus dem bekannten  $k_a$  folgt, daß das dritte Glied bei den beiden ersten Versuchen eben noch vernachlässigt werden kann. Somit geben die beiden ersten Messungen die Gleichungen:

$$\begin{cases} k_s + k_w = 3\cdot34 \cdot 10^{-6} \\ 0\cdot5 k_s + k_w = 2\cdot51 \cdot 10^{-6} \end{cases}$$

woraus sich berechnet:

$$k_s = 1\cdot66 \cdot 10^{-6} \quad k_w = 1\cdot68 \cdot 10^{-6}. \quad (33)$$

Aus diesem  $k_s$  und dem  $k_a = 5\cdot1 \cdot 10^5$  berechnet sich für die Azidität des Stabilitätsmaximums:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_a}{k_s}} w = 0\cdot0554$$

und für die Geschwindigkeit der sauren plus alkalischen Verseifung im Stabilitätsmaximum:

$$2 \sqrt{k_s k_a w} = 1\cdot84 \cdot 10^{-7}.$$

In der Tat zeigt der *dritte* Versuch bei etwa  $h=0.052$  ein Geschwindigkeitsminimum oder Stabilitätsmaximum. Zieht man von diesem Minimum den auf die saure und alkalische Verseifung entfallenden Anteil ab, so ergibt der *dritte* Versuch für den Koeffizienten der unkatalysierten Reaktion:

$$k_w = (1.96 - 0.18) \cdot 10^{-6} = 1.78 \cdot 10^{-6} \quad (34)$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus den beiden ersten Versuchen ermittelten  $k_w = 1.68 \cdot 10^{-6}$ .

Als Ergebnis der Messung der Dissoziationsreaktion  $C = A + B$  wollen wir die *abgerundeten Werte* hinstellen:

$$k_s = 1.7 \cdot 10^{-6} \quad k_w = 1.7 \cdot 10^{-6} \quad k_a = 5.1 \cdot 10^5. \quad (35)$$

Hieraus berechnen sich die folgenden charakteristischen Größen der *Reaktionskurve*:

$$\left. \begin{array}{ll} h_0 = 0.0548 & p_{h_0} = 1.26 \\ v = 9.13 & k_0 = 1.9 \cdot 10^{-6} \\ s = 2.52 & h_1 = 1 \quad h_2 = 0.003 \end{array} \right\} \quad (36)$$

Der Koeffizient  $k_0$  der Minimalgeschwindigkeit entspricht einer Halbwertszeit von  $3.65 \cdot 10^3$  Minuten oder 253 Tagen.

Die Zeiteinheit in den Koeffizienten (35) ist die *Minute*. Da bei der *raschen inversen* Reaktion die *Sekunde* als Zeiteinheit gewählt werden wird, rechnen wir die Koeffizienten (35) auf diese Einheit um und erhalten:

$$k_s = 2.8 \cdot 10^{-8} \quad k_w = 2.8 \cdot 10^{-8} \quad k_a = 8.5 \cdot 10^3. \quad (37)$$

Unter der *Annahme der Gültigkeit des P. M. R.* und mit Hilfe der KERP<sub>s</sub>chen Gleichgewichtskonstanten (21), der beiden Dissoziationskonstanten der schwefligen Säure:

$$\delta_1 = 0.017 \quad \delta_2 = 10^{-7} \quad (38)$$

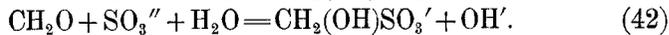
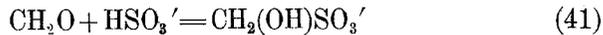
berechnet sich für die Koeffizienten der *inversen* Reaktion:

$$\lambda_0 = 0.24 \quad \lambda_w = 0.24 \quad \lambda_a = 7.1 \cdot 10^{10} \quad (39)$$

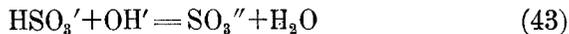
und für die Koeffizienten der *drei Existenzformen* der schwefligen Säure:

$$k_0 = 0.0040 \quad k_1 = 0.24 \quad k_2 = 7100. \quad (40)$$

§ 6. **Landoltversuche.** Lassen wir auf die Lösung von  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  Formaldehyd einwirken, so verlaufen die *Nebenreaktionen*:



Das nach (42) gebildete Hydroxyion kann aber neben dem noch vorhandenen Bisulfition *nicht existieren*, weil es in so gut wie momentaner Reaktion nach:



Sulfition rückbildet. Die Addition von (42) und (43) ergibt aber (41), so daß letztere Reaktion, so lange noch Bisulfition vorhanden, *alleinige Bruttoreaktion* ist. Erst mit dem *Aufbrauch* von  $\text{HSO}_3'$  wird die Reaktion (42) *Bruttoreaktion*. Der Einsatz der letzteren macht sich durch ein rapides, explosionsartiges Anwachsen der Alkalität geltend, so daß dieser Einsatz mit Hilfe eines geeigneten *Indikators* erkannt werden kann.

Das ist das sinnvolle Verfahren, nach welchem CARL WAGNER (loc. cit.) die Geschwindigkeiten der raschen Reaktionen (41) und (42) gemessen hat. Als ein geeigneter Indikator diente ihm *Thymolphthalein*. Es gibt einen ausgezeichneten „Landolteffekt“ und der Eintritt des letzteren zeigt den *Aufbrauch* von  $\text{HSO}_3'$  an.

Bezeichnen  $a, b, c$  die Anfangskonzentrationen von Aldehyd, Bisulfit und Sulfit, so ist nach (41):

$$[\text{CH}_2\text{O}] = a - x \quad [\text{HSO}_3'] = b - x \quad [\text{SO}_3''] = c = \text{konst.} \quad (44)$$

und die Geschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 (b - x) + k_2 c] (a - x). \quad (45)$$

Integriert man diese Gleichung, so erhält man, indem man  $x=0$  für  $t=0$  und  $x=b$  für  $t=\tau$  setzt, für die *Reaktionszeit*:

$$\tau = \frac{1}{[a - (b + zc)] k_1} \ln \frac{(a - b)(b + zc)}{z a c}, \quad (46)$$

wo  $b < a$  gewählt werden muß und

$$z = \frac{k_2}{k_1} \quad (46^*)$$

das Verhältnis der beiden Koeffizienten bedeutet.

Im folgenden geben wir *zwei Meßreihen* wieder. Das Gemisch aus  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wurde aus  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{NaOH}$

bereitet, da Lösungen von  $\text{NaHSO}_3$  an der Luft sich weniger rasch oxydieren als solche von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Die einzelnen Lösungen wurden in Flaschen im Thermostaten von  $25^\circ$  aufbewahrt, die entsprechenden Anteile in paraffinierte Gefäße hineinpipettiert und zur Startzeit zusammengewogen. Das Volumen des Reaktionsgemisches betrug immer  $100 \text{ cm}^3$ . Auf gute Durchmischung wurde besonders geachtet. Sie wurde dadurch erzielt, daß als eines der beiden Gefäße ein paraffiniertes, weithalsiges Pulverglas gewählt wurde, das nach dem sturzartigen Zusammengießen der Lösungen rasch geschlossen und kräftig geschüttelt wurde. Der zweite Experimentator nahm die Zeit ab. Die angegebenen Reaktionszeiten  $\tau$  sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen. Die Schwankungen betragen weniger als eine Sekunde.

## Erste Meßreihe.

Nr.	$a$	$b$	$c$	$\tau$	$k_1$ ber.	$\tau$ ber.
1	0'020	0'015	0'015	96	4'06	99
2	0'020	0'015	0'030	77	3'75	73
3	0'040	0'015	0'030	18	4'55	21
4	0'040	0'030	0'015	66	3'81	64
5	0'040	0'015	0'015	27'5	3'86	27
6	0'040	0'030	0'030	53	3'68	49

## Zweite Meßreihe.

Nr.	$a$	$b$	$c$	$\tau$	$k_1$ ber.	$\tau$ ber.
1	0'04	0'030	0'030	53	3'68	49
2	0'08	0'030	0'030	11	4'82	13
3	0'08	0'060	0'060	25	3'90	25
4	0'02	0'015	0'015	96	4'06	99
5	0'02	0'015	0'060	54	3'75	51
6	0'04	0'015	0'015	27	3'93	27
7	0'04	0'015	0'060	14	4'29	15
8	0'10	0'060	0'015	22	4'03	22
9	0'10	0'060	0'030	19	3'82	19

C. WAGNER hat aus seinen Messungen, die bei  $20^\circ$  angestellt wurden, für das Verhältnis der Koeffizienten  $\alpha = 0'05$  ausgewertet. Unter der Annahme, daß dieses Verhältnis bei  $25^\circ$  nicht wesentlich anders sein wird, haben wir zur Berechnung von  $\tau$  in den Meßreihen ebenfalls  $\alpha = 0'05$  und für  $k_1$  den Mittelwert  $3'95$  benutzt. Die *abgerundeten* Werte unserer Koeffizienten wären somit für  $25^\circ$ :

$$k_1 = 4 \quad k_2 = 0'05 \cdot 4 = 0'2 \quad \alpha = 0'05. \quad (47)$$

Gegenüber den Werten von C. WAGNER  $k_1=2\cdot8$  und  $k_2=0\cdot14$  für  $20^\circ$  liegen sie in der zu erwartenden Richtung: Beide Koeffizienten sind bei  $25^\circ$  um etwa 50% höher als bei  $20^\circ$ . Unsere Messungen bestätigen somit diejenigen von C. WAGNER.

Im Zusammenhalt mit der *Gegenreaktion* stehen nun diese Koeffizienten in *krassem Widerspruch* mit den vom P. M. R. *geforderten*:

$$k_1=0\cdot24 \quad k_2=7100 \quad z=30.000, \quad (48)$$

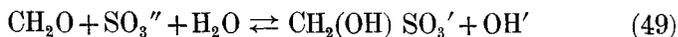
namentlich was das Verhältnis  $z$  anlangt, das 600.000mal kleiner ist als das vom P. M. R. verlangte.

Wir haben jedoch starke *Bedenken*, durch diesen Befund das P. M. R. als *experimentell widerlegt* hinzustellen. Diese Bedenken richten sich weniger gegen die Meßergebnisse der Dissoziationsversuche in § 4 und 5 als gegen die der Landoltversuche.

Zunächst ist zu sagen, daß die Formel (45) und ihr Integral (46) durch „*Formversuche*“<sup>18</sup> *nicht gehörig bestätigt erscheint*. Wählen wir nämlich die *drei* Anfangskonzentrationen  $n$ -mal *größer*, so soll nach Formel (46) die Reaktionszeit  $n$ -mal *kleiner* werden. Wie weit die Formversuche stimmen, zeigen folgende Reaktionszeiten, die teils den Messungen von C. WAGNER, teils unseren Messungen entnommen sind:

$\tau$ beob. . . . .	87	51	32	60	96	53	27	96
$\tau$ ber. . . . .	84	45	30	56	100	50	22	106.

Die *Hauptbedenken* gelten aber folgendem Sachverhalt. Nehmen wir die Reaktion:



her, so berechnet sich für die Anfangskonzentration  $a=0\cdot005$  für Aldehyd *und* Sulfit und für den *irreversiblen* Vorgang für den 10%igen Ablauf unter Benutzung von  $k_2=0\cdot2$  eine Reaktionszeit von 111 Sekunden, für den *reversiblen* Vorgang und die 90%ige Annäherung an das Gleichgewicht eine Reaktionszeit von 1150 Sekunden. Die Reaktion (49) sollte also noch *meßbar* sein. Die Erfahrung lehrt, daß das Gleichgewicht dieser Reaktion sich *unmeßbar rasch* einstellt. Nach dieser Erfahrung wäre ein  $k_2$  zu erwarten, das auch der *Größenordnung* nach *sehr wesentlich größer*

<sup>18</sup> Über diesen Begriff siehe A. SKRABAL u. A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. **33** (1927) 46.

als 0,2 ist. Ein derart großes  $k_2$  ist in der Tat das vom P. M. R. geforderte  $k_2=7100$ .

Die Unsicherheit bei der Auswertung der Landoltversuche liegt in dem Verhältnis  $\kappa$ . Nun ist es ein leichtes, die Formel (46) derart auszugestalten, daß sie die *Ermittlung oberer Grenzen* für  $k_1$  und  $k_2$  zuläßt. Für die Differentialgleichung (45) können wir auch schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = [\text{CH}_2\text{O}][\text{HSO}_3'](\lambda_w + \lambda_a i). \quad (50)$$

Solange noch Bisulfit vorhanden ist, ist:

$$i = \frac{H[\text{SO}_3'']}{[\text{HSO}_3']}, \quad (51)$$

wo  $H = w : \delta_2$  die Hydrolysekonstante des Sulfits bedeutet. Setzen wir dieses  $i$  in die Gleichung (50), so erhalten wir die von C. WAGNER benutzte Gleichung (45). Im *Umschlagspunkt* gilt aber die Gleichung (51) nicht mehr, denn für sehr kleine Werte von Bisulfit müssen wir die Hydrolyse von  $\text{SO}_3''$ :



berücksichtigen. Aus ihr und der Bruttogleichung (41) folgt:

$$[\text{SO}_3''] = c - i = c \quad [\text{HSO}_3'] = b - x + i \quad (52)$$

und daher aus dem Hydrolysegleichgewicht:

$$i = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{(b-x)^2 + 4Hc} - (b-x) \right]. \quad (53)$$

Gehen wir mit diesem Werte von  $i$  in die Differentialgleichung (50), so gibt die Integration derselben eine derart komplizierte Formel, daß mit letzterer nur schwer zu operieren ist. Wir verwenden daher an Stelle von (53) die *Näherungsgleichung*:

$$i = \frac{Hc}{(b-x) + \sqrt{Hc}}, \quad (54)$$

welche die Alkalität bis zum Umschlagspunkt  $x = b$  genügend genau wiedergibt.

Nunmehr bekommen wir durch Integration für die Reaktionszeit:

$$\tau = \frac{1}{[a - (b + \kappa c + \sqrt{Hc})]k_1} \ln \frac{(a-b)(b + \kappa c + \sqrt{Hc})}{a(\kappa c + \sqrt{Hc})}. \quad (55)$$

Mit Benützung von  $\alpha=0.05$  erhalten wir nach dieser Formel aus den Versuchen wieder ein konstantes  $k_1$  und den Mittelwert  $k_1=4$ . Die Formel (55) erlaubt aber noch die Berechnung folgender *zwei Grenzfälle*:

$$\alpha=\infty \quad k_2\tau = \frac{1}{c} \ln \frac{a}{a-b}, \quad (56)$$

$$\alpha=0 \quad k_1\tau = \frac{1}{a-(b+\sqrt{Hc})} \ln \frac{(a-b)(b+\sqrt{Hc})}{a\sqrt{Hc}}. \quad (57)$$

Die Formel (56) liefert uns den Wert von  $k_2$ , falls *nur* Sulfit, die Formel (57) den Wert von  $k_1$ , falls *nur* Bisulfit reagieren würde. Da aber nach dem Ausfall der Rechnung *beide* Formen reagieren, stellen die nach (56) bzw. (57) berechneten Koeffizienten *obere Grenzen* dar. Die aus der zweiten Meßreihe nach (57) berechneten  $k_1$  fallen zwischen 6.4 und 14.6, die nach (56) berechneten  $k_2$  zwischen 0.4 und 2.8. *Unabhängig* von der Wahl des  $\alpha$  liefern also die Landoltversuche die *oberen Grenzen*:

$$k_1 < 6.4 \quad k_2 < 0.4. \quad (58)$$

Diese obere Grenze von  $k_2$  ist weder mit dem  $k_2=7100$  noch mit der Tatsache der raschen Einstellung des Gleichgewichtes (49) vereinbar.

§ 7. **Schüttversuche.** In Ansehung der Unstimmigkeit der Ergebnisse der Landoltversuche mit der raschen Gleichgewichtseinstellung in alkalischer Lösung haben wir versucht, die Geschwindigkeit der Assoziationsreaktion bei verschiedener Azidität auf *anderem Wege* zu messen. Analog dem „Schüttversuch“ in § 4 wurden die reagierenden Lösungen zusammengegossen und das Reaktionsgemisch, dem Volumen nach 100  $cm^3$ , nach entsprechender Zeit in eine Jodlösung geschüttet und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückgemessen. Bei den Reaktionen in schwach saurer oder alkalischer Lösung wurde zur Fixierung des Reaktionsgemisches die Jodlösung mit Salzsäure entsprechend angesäuert. Die Reaktionszeiten  $t$  in Sekunden wurden mit einer Stoppuhr abgenommen. Der Titer der verwendeten  $NaHSO_3$ -Lösung wurde jodometrisch auf die gleiche Weise bestimmt wie der Gehalt der Proben in den Schüttversuchen. Hiedurch wurde

der aus der Luftoxydation fließende Fehler auf empirischem Wege möglichst ausgeschaltet.

Ein oberstes Prinzip in der chemischen Kinetik, das in der Regel schon den Erfolg verbürgt, ist das Hinarbeiten auf *eine einzige Bruttoreaktion*<sup>19</sup>. Allen unseren bisherigen Messungen lag eine *einzige* Bruttoreaktion zugrunde. Bei den Schüttversuchen ist dies *nicht* durchführbar. Hier verlaufen die *drei* Bruttoreaktionen (4) *nebeneinander* oder praktisch *wenigstens zwei* von ihnen. Ihr Verlauf ist ferner mit einer *Änderung der Azidität* verbunden. Zur möglichsten Vereinfachung wurden daher Puffer angewandt und die Konzentration des Puffgemisches gegenüber der analytischen Konzentration der schwefligen Säure so groß gewählt, daß in einem Zeitversuche das *h* konstant gesetzt werden konnte. Ferner wurden Aldehyd und die *Gesamtmenge* der schwefligen Säure in äquivalenter Konzentration angewandt. Dann lautet die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2, \quad (59)$$

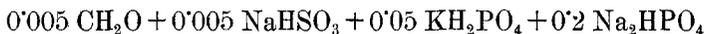
ihr Integral:

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] \quad (60)$$

und für den Koeffizienten *k* gilt der Ausdruck:

$$k = \frac{h^2 k_0 + h \delta_1 k_1 + \delta_1 \delta_2 k_2}{h^2 + h \delta_1 + \delta_1 \delta_2}. \quad (61)$$

Als Beispiel sei *ein* Zeitversuch wiedergegeben:



<i>t</i> . . . . .	3'1	3'6	4'9	5'9	6'9	8'0
$10^3(a-x)$ . . . . .	3'935	3'815	3'575	3'335	3'220	2'810
<i>k</i> . . . . .	17'5	17'2	16'3	16'9	16'0	19'5

Das *Ergebnis aller Zeitversuche* findet sich in der Tabelle:

Puffer	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>k</i> (L)	<i>k</i> (P. M. R.)
HCl . . . . .	1'6	0'0060	—	0'0065
" . . . . .	1'0	0'0098	—	0'0079
" . . . . .	0'5	0'0158	—	0'0117
HA + NaA . . . . .	$1'2 \cdot 10^{-4}$	1'53	—	6'09
" . . . . .	$1'0 \cdot 10^{-4}$	1'44	4'00	7'27
" . . . . .	$5'0 \cdot 10^{-5}$	1'24	3'99	16'23
" . . . . .	$1'0 \cdot 10^{-5}$	1'65	3'96	70'3
" . . . . .	$5'0 \cdot 10^{-6}$	2'35	3'92	157
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ . . . . .	$8'0 \cdot 10^{-7}$	9'82	3'58	787
" . . . . .	$5'0 \cdot 10^{-8}$	17'24	1'47	4722

<sup>19</sup> Vgl. u. a. A. SKRABAL u. A. M. HUGETZ, Mh. Chem. 47 (1926) 22.

Unter  $k(L)$  stehen die nach:

$$k = \frac{hk_1 + \delta_2 k_2}{h + \delta_2} \quad (62)$$

aus den Konstanten (47) der *Landoltversuche* und dem betreffenden  $h$  *berechneten* Koeffizienten  $k$ . Sie *fallen* mit fallender Azidität. Die aus den *Schüttversuchen* ermittelten *steigen* monoton an. (Das geringe Gefälle bei mittlerer Azidität liegt weit innerhalb der Versuchsfehler.) Für die Unstimmigkeit zwischen den beiden Messungen vermögen wir zurzeit keine Erklärung anzugeben. Die Auswertung der drei Koeffizienten  $k_0, k_1, k_2$  aus den Koeffizienten  $k$  der Schüttversuche nach Formel (61) vermag nur *Orientierungswerte* zur Verfügung zu stellen. Die wahrscheinlich besten sind etwa:

$$k_0 = 0.0015 \quad k_1 = 1.4 \quad k_2 = 44. \quad (63)$$

Der *genaue* Wert von  $k_2$  ließe sich aus der Messung der Reaktion (49) feststellen. Letztere Reaktion erwies sich aber als *unmeßbar rasch*. Im Gegensatz zu dem Koeffizienten  $k_2 = 0.2$  der Landoltversuche ist das  $k_2 = 44$  der Schüttversuche mit diesem Sachverhalt *vereinbar*.

*Besser* als an der Hand der *Orientierungswerte* (63) läßt sich das P. M. R. *überprüfen*, wenn man die aus den Schüttversuchen *direkt erhaltenen* Koeffizienten  $k$  mit den nach (61) aus der Dissoziationsreaktion nach dem P. M. R. *berechneten* vergleicht. Setzt man in die Formel (61) für die drei Koeffizienten die Werte (40), so erhält man die unter  $k$  (P. M. R.) in der Tabelle angeführten Beträge. In stark saurer Lösung herrscht Übereinstimmung, mit abnehmender Azidität steigen jedoch die *berechneten* Koeffizienten *rascher* an als die experimentell *gefundenen*. Wenn wir in Würdigung der Schwierigkeiten und der damit verbundenen Ungenauigkeiten unserer Messungen mit Bestimmtheit *nicht* sagen können, daß durch sie das P. M. R. widerlegt sei, so können wir *noch weniger* behaupten, daß unsere Messungen dieses Prinzip *stützen*.

§ 8. **Schlußwort.** Die Grundlage der *chemischen Dynamik* homogener Systeme bildet das *kinetische Massenwirkungsgesetz* von C. M. GULDBERG und P. WAAGE<sup>20</sup> oder kurz die „*Guldbergsche Kine-*

<sup>20</sup> GULDBERG und WAAGE, „Chemische Affinitäten“ in OSTWALDS Klassiker, Nr. 104 (Leipzig 1899).

tik". Nach letzterer wird die *Geschwindigkeit* einer zu einem chemischen *Gleichgewicht* führenden Reaktion als *Differenz zweier Ausdrücke* dargestellt. Diese beiden Ausdrücke entsprechen den Geschwindigkeiten von *inversen* oder *reziproken* Reaktionen oder *zweier Gegenreaktionen*. Die *Differenz* der beiden Ausdrücke weist den Sinn oder die Richtung — daher „Richtungsdifferenz“ —, in welcher die *tatsächliche*, im Makroexperiment zu beobachtende Reaktion oder die „*effektive Reaktion*“<sup>21</sup> statthat. Ist die Differenz *positiv*, so verläuft die *eine*, ist sie *negativ*, so verläuft die *andere* der Gegenreaktionen als effektive Reaktion, und hat sie den Wert *Null*, so gibt es *keine* effektive Reaktion oder es herrscht *Gleichgewicht*. Aus dem *kinetischen* Massenwirkungsgesetz folgt für das *statische*, daß seine *Konstante* durch den *Quotienten* der Geschwindigkeitskoeffizienten der inversen Reaktionen dargestellt werden kann. Das Gleichgewicht ist somit *kein* ruhendes oder *statisches*, sondern ein bewegtes, dynamisches oder *kinetisches*, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeiten der Gegenreaktionen *einander gleich* sind und damit nur die Geschwindigkeit der *effektiven* Reaktion *Null* ist.

Was die Geschwindigkeitskoeffizienten der *Guldberg'schen Kinetik* anlangt, so *sollen* sie *zwei Bedingungen* genügen:

1. Die *eine Bedingung* ist die, daß die Koeffizienten reziproker Reaktionen von der effektiven Reaktion *unabhängig* sein sollen. Die beiden Koeffizienten sollen also *dieselben* sein, ob sie nun aus der Messung der Reaktion  $A \rightarrow B$  oder der der Reaktion  $B \rightarrow A$  erschlossen worden sind. Das Gleichgewicht, zu welchem so geartete Gegenreaktionen führen, soll als ein „*Guldberg'sches Gleichgewicht*“ bezeichnet werden.

Daß ein reaktionsfähiger Stoff *A* bzw. *B* nur auf *einer* Reaktionsbahn oder einem *einzigem* Reaktionswege zu dem Gleichgewichte  $A \rightleftharpoons B$  führt, ist bei der großen Mannigfaltigkeit des chemischen Geschehens im allgemeinen *nicht* zu erwarten. Vielmehr werden *mehrere* Reaktionsbahnen von dem reagierenden System betreten werden, wenn auch in der Regel *eine* Bahn die bevorzugte oder die rascheste sein wird.

Alsdann muß die *Guldberg'sche Kinetik* einer *weiteren Bedingung* genügen:

2. Die Geschwindigkeit der effektiven Reaktion muß auf *allen* Reaktionsbahnen *gleichzeitig Null* werden. Da *jeder* Reak-

<sup>21</sup> Über diesen Begriff siehe A. SKRABAL, Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 247. Monatshefte für Chemie, Band 69

tionsbahn *eine* Richtungs­differenz entspricht, müssen also *alle* Richtungs­differenzen *gleichzeitig* Null werden. Das Gleichgewicht, in dem das reagierende System endet, ist alsdann dadurch gekennzeichnet, daß es aus so vielen *Guldbergschen Gleichgewichten* besteht, als die Zahl der Reaktionsbahnen beträgt.

Diese *zweite Bedingung* fällt mit dem P. M. R. zusammen. Würde sie *nicht* erfüllt sein, so könnte das reagierende System zu einem WEGSCHEIDERschen thermodynamischen Paradoxon führen, die Kinetik würde ein Gleichgewicht ergeben, das mit der Thermodynamik *unvereinbar* ist.

Was die *experimentelle Überprüfung der beiden Bedingungen* anlangt, so ist zu bemerken, daß *viele* Fälle mit *positivem* Ergebnis notwendig wären, um die GULDBERGsche Kinetik als experimentell begründet hinstellen, daß hingegen ein *einzig*er Fall mit *negativem* Ergebnis der Prüfung genügt, um die GULDBERGsche Kinetik als *allgemein gültiges Naturgesetz* zu stürzen und in Hinblick auf die vielen positiven Überprüfungsergebnisse als „*Grenzgesetz*“ zu kennzeichnen. Dann würde die chemische Forschung vor die Frage nach dem *allgemein gültigen kinetischen Massenwirkungsgesetz* gestellt sein, demgegenüber sich die GULDBERGsche Kinetik als *Sonderfall* oder *Grenzfall* erweist. Dieses allgemein gültige Gesetz muß so geartet sein, daß aus ihm durch Degenerierung das GULDBERGsche Massenwirkungsgesetz hervorgeht.

Bleiben wir vornächst bei der *ersten Bedingung*, so ist festzustellen, daß die von EMIL BAUR<sup>22</sup> und seiner Schule untersuchten „*einseitigen Gleichgewichte*“ dafür sprechen, daß diese Bedingung *nicht* allgemein erfüllt zu sein scheint.

Nun hat der eine von uns<sup>23</sup> vor längerer Zeit an den monomolekularen reversiblen Reaktionen gezeigt, daß die GULDBERGsche Kinetik eine *mögliche*, aber *keine notwendige* Deutung der Erfahrungstatsachen ist. Diese Erfahrungstatsachen gründen sich wohl ausschließlich auf die Messung von *effektiven Reaktionen* in *makroskopischen* Experimenten. Was wir messen, sind *Stoffkonzentrationen* und ihre *zeitliche Veränderlichkeit*. Ist letztere Null, so ist auch die Geschwindigkeit der effektiven Reaktion Null, *unabhängig* davon, ob das Gleichgewicht ein statisches oder kinetisches ist.

---

<sup>22</sup> Vgl. E. BAUR u. H. SCHINDLER, Biochem. Z. **273** (1934) 381. Hier auch die Hinweise auf die übrige Literatur.

<sup>23</sup> A. SKRABAL, Mh. Chem. **55** (1930) 235 bes. 272.

Es ist nicht schwer, für die Geschwindigkeit reversibler Reaktionen *allgemeine Ansätze* zu machen, die sowohl die *einseitigen Gleichgewichte* als auch die *Guldbergsche Kinetik* umfassen. Nehmen wir als Beispiel die Reaktion  $A+B \rightleftharpoons C$  her, so haben wir *zwei Fälle* zu unterscheiden. Verläuft die *Assoziation* als *effektive* Reaktion, so soll gelten:

$$\frac{dC}{dt} = \lambda AB - k' C \quad (64)$$

und geht die *Dissoziation* als *effektiver* Vorgang vor sich, so soll sein:

$$-\frac{dC}{dt} = kC - \lambda' AB. \quad (65)$$

Da beide Vorgänge zu demselben thermodynamischen Gleichgewichte führen sollen, so muß im *Gleichgewichte* sein:

$$\frac{AB}{C} = \frac{k'}{\lambda} = \frac{k}{\lambda'} = K, \quad (66)$$

wo  $K$  die Konstante des *statischen* Massenwirkungsgesetzes ist.

In Ansehung der Beziehung (66) können wir für (64) und (65) auch schreiben:

$$\frac{dC}{dt} = \lambda (AB - KC) \quad (64^*)$$

beziehungsweise:

$$-\frac{dC}{dt} = k \left( C - \frac{AB}{K} \right). \quad (65^*)$$

Aus diesen Gleichungen, mit welchen auch E. BAUR operiert, geht hervor, daß für  $AB = KC$  sowohl der Assoziationsvorgang als auch der Dissoziationsvorgang sein Ende findet und damit Gleichgewicht herrscht.

Die *Guldbergsche Kinetik* verlangt von den *vier* Geschwindigkeitskoeffizienten, daß:

$$k' = k \quad \lambda' = \lambda, \quad (67)$$

womit (64) und (65) bzw. (64\*) und (65\*) *identisch* werden. Dann sagen wir, daß das Gleichgewicht ein *zweiseitiges* oder ein *Guldbergsches Gleichgewicht* ist.

Die Beziehung (67) wird aber weder von der Thermodynamik noch von den *allgemeinen* kinetischen Erfahrungen gefordert.

Sie stellt vielmehr einen Grenzfall des *allgemeinen Falles* vor, wo  $k'$  von  $k$  und  $\lambda'$  von  $\lambda$  *verschieden* ist:

$$k' \neq k \quad \lambda' \neq \lambda. \quad (68)$$

Diese *allgemeine Kinetik* führt zu *einseitigen* Gleichgewichten. Die Einseitigkeit kann eine so weitgehende sein, daß zum Beispiel  $\lambda$  und  $k'$  *Null* und  $k$  und  $\lambda'$  *endlich* sind. Dann ist die Gleichgewichtskonstante von der Form  $K=0:0=k:\lambda'$  und das Gleichgewicht wird *nur* von der *Dissoziationsseite her* erreicht, während die Dissoziationsprodukte miteinander *nicht* in Reaktion treten, denn für  $\lambda=0$  wird auch die Geschwindigkeit der Reaktion  $A+B \rightarrow C$  nach (64\*) Null.

Würden wir in *Mikroexperimenten* das kinetische Gleichgewicht *beobachten* können, so würden wir im Falle des *zweiseitigen* oder GULDBERGsehen Gleichgewichtes *nicht* feststellen können, ob dieses Gleichgewicht von der Assoziations- oder der Dissoziationsseite her erreicht wurde. Es ist immer von der *gleichen* „Turbulenz“. Diese Feststellung wäre aber im Falle eines *einseitigen* Gleichgewichtes *möglich*, weil je nach der Vorgeschichte des Gleichgewichtssystems der Grad der Turbulenz ein *anderer* wäre. Daß die Turbulenz eines kinetischen Gleichgewichtes eine *verschiedene* sein kann, ist uns eine geläufige Vorstellung, denn wir können sie ja durch Zugabe oder Wegnahme von Katalysatoren beliebig variieren.

In Ansehung der *einseitigen Gleichgewichte*, die nach den Zeitgesetzen (64) und (65) zustande kommen, ist festzustellen, daß — zum Unterschied von der GULDBERGsehen Kinetik — die zu einem Gleichgewichte führenden inversen Reaktionen *nicht* durch *zwei*, sondern im *allgemeinen* durch *vier* Geschwindigkeitskoeffizienten gekennzeichnet sind. Der Assoziationsvorgang mit seinem Koeffizienten  $\lambda$  *bestimmt* im Verein mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  den Koeffizienten  $k'$  *seiner* Gegenwirkung. Ebenso bestimmt der Koeffizient  $k$  des Dissoziationsvorganges den Koeffizienten  $\lambda'$  *seiner* Gegenwirkung. Der *bestimmende* Koeffizient ist immer der der *effektiven* Reaktion. Er bestimmt den Koeffizienten des Gegenpartners. Mit anderen Worten: *Die Aktion bestimmt die Reaktion oder die Wirkung die Gegenwirkung.*

Damit erledigt sich auch die *zweite Bedingung* als *keine* von der *allgemeinen Kinetik* geforderte. (Nur die *Guldbergsche Kinetik* muß sie fordern, wenn sie nicht mit der Thermodynamik in Widerspruch gelangen will.) Das soll gleich an der Formaldehyd-Bisulfitreaktion dargetan werden. Die drei Koeffizienten  $\lambda_s$ ,  $\lambda_w$  und  $\lambda_a$  der Assoziation bestimmen mit der Gleichgewichtskon-

stanten  $K$  die drei Koeffizienten  $k'_s$ ,  $k'_w$  und  $k'_a$  der Gegenwirkung nach:

$$\frac{k'_s}{\lambda_s} = \frac{k'_w}{\lambda_w} = \frac{k'_a}{\lambda_a} = K \quad (69)$$

und in gleicher Weise bestimmen die Koeffizienten der Dissoziation  $k_s$ ,  $k_w$ ,  $k_a$  die ihrer Gegenwirkung  $\lambda'_s$ ,  $\lambda'_w$ ,  $\lambda'_a$  nach:

$$\frac{k_s}{\lambda'_s} = \frac{k_w}{\lambda'_w} = \frac{k_a}{\lambda'_a} = K. \quad (70)$$

Indem wir die Koeffizienten der Gegenwirkungen aus (69) und (70) eliminieren, erhalten wir für die *Bildung der Bisulfitverbindung*:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a)(AB - KC) \quad (71)$$

und für ihren *Zerfall*:

$$\frac{-dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a)\left(C - \frac{AB}{K}\right). \quad (72)$$

Im *Experimente* haben wir *abseits vom Gleichgewichte* die *Bildungsgeschwindigkeit*:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a)AB \quad (73)$$

und die *Zerfallsgeschwindigkeit*:

$$\frac{-dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a)C \quad (74)$$

gemessen. Es ist aus (71) und (72) ersichtlich, daß *unabhängig* von dem *Ausfall* dieser Messungen beide Reaktionen zu demselben thermodynamischen Gleichgewichte führen müssen. Während in Ansehung der Formeln der *Guldbergschen Kinetik* das P. M. R. ein *Problem* ist, kommt letzteres Prinzip in der *allgemeinen Kinetik* gar *nicht in Frage*. In der allgemeinen Kinetik haben *effektive* Reaktionen, die auf *mehreren* Bahnen verlaufen, *eine einzige* Richtungsdifferenz, mit deren Nullwerdung *Gleichgewicht* herrscht. Relationen zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten, die das P. M. R. von den Koeffizienten der *GULDBERG*schen Kinetik fordert, sind in den Formeln der allgemeinen Kinetik *a priori eingebaut*.

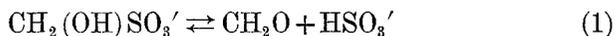
Geben wir die Existenz *einseitiger Gleichgewichte* und *einseitiger Gleichgewichtsreaktionen* zu, so ist damit auch die *Möglichkeit*

keit von „Zirkularreaktionen“<sup>24</sup> mit allen ihren Begleiterscheinungen, wie die *Existenz periodischer Reaktionen*<sup>25</sup>, gegeben. Nur führen solche *Zirkularreaktionen* zu einem „Gleichgewichte“, das kein Gleichgewicht im *thermodynamischen* Sinne, sondern ein „stationärer Zustand“ ist, was vor vielen Jahren schon R. WEGSCHEIDER (loc. cit.) hervorgehoben hat<sup>26</sup>.

Übersehen wir das kinetische *Tatsachenmaterial*, das durch die experimentelle Forschung bisher sichergestellt oder wahrscheinlich gemacht werden konnte, so kann dasselbe — ohne mit der Thermodynamik in Widerspruch zu gelangen — nur in der „*allgemeinen chemischen Kinetik*“ seine Darstellung und Erklärung finden. Der letzteren gegenüber erweist sich die klassische „*Guldbergsche Kinetik*“ als *Grenzfall*, der im Experimente wahrscheinlich sehr häufig realisiert ist.

### Zusammenfassung.

Es wurden Gleichgewicht und Geschwindigkeit der *Formaldehyd-Bisulfitreaktion*:



in wäßriger Lösung bei 25° gemessen. Die von W. KERP und E. BAUR gefundene *Gleichgewichtskonstante* konnte über den ganzen Bereich der Azidität bestätigt werden. Was die *Geschwindigkeit* obiger Reaktion anlangt, so wurde sie sowohl von der *Dissoziationsseite* als auch von der *Assoziationsseite* her gemessen.

Die Messung der *Dissoziationsgeschwindigkeit* wird dadurch erschwert, daß in einem sauren Medium der *Umsatz* so gut wie unmeßbar *gering* ist, während im alkalischen Medium wieder die *Geschwindigkeit* unmeßbar *groß* ist. Hier hilft ein von T. D. STEWART und L. H. DONNALLY angewandter Kunstgriff, welche Forscher die Dissoziation der Benzaldehyd-Bisulfitverbindung bei *Gegenwart von Jod* untersuchten. Indem letzteres das Bisulfition so gut wie restlos und momentan abfängt, wirkt es als chemischer Depolarisator, und der Zerfall der Bisulfitverbindung geht voll-

<sup>24</sup> A. SKRABAL, Mh. Chem. 65 (1935) 275.

<sup>25</sup> A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 6 (1930) 382.

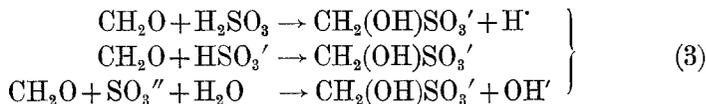
<sup>26</sup> Natürlich muß dieser stationäre Zustand und der ganze Verlauf der periodischen Reaktion mit der Thermodynamik *verträglich* sein. Daß dies der Fall ist, hat der eine von uns ausführlich dargetan.

ständig vor sich. Das *Ergebnis* der Messung der Dissoziation ist die Gleichung einer *Nebenwirkung*:

$$\frac{-dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a) C, \quad (2)$$

wo  $C$  die Konzentration der Bisulfitverbindung,  $h = [\text{H}']$  und  $i = [\text{OH}']$  bedeutet. Die *drei* Koeffizienten der Nebenwirkung wurden numerisch sichergestellt.

Was die *Assoziationsreaktion* anlangt, so geht sie nach *drei* *Bruttogleichungen*:



vor sich, die alle im Experimente zu beobachten sind, so daß folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{dC}{dt} = \{k_0 [\text{H}_2\text{SO}_3] + k_1 [\text{HSO}_3'] + k_2 [\text{SO}_3'']\} A, \quad (4)$$

wo  $A$  die Aldehydkonzentration ist, zu erwarten war. Nun sind die drei Existenzformen der schwefligen Säure voneinander nicht *unabhängig*, sondern bei gegebener Azidität miteinander durch die beiden Dissoziationskonstanten  $\delta_1$  und  $\delta_2$  der schwefligen Säure verknüpft, so daß man für (4) auch setzen kann:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a) AB \quad (5)$$

wo  $B$  die Bisulfitkonzentration bedeutet, und zwischen den Koeffizienten in (4) und (5) die Beziehungen bestehen:

$$\lambda_s = \frac{k_0}{\delta_1} \quad \lambda_w = k_1 \quad \lambda_a = \frac{\delta_2 k_2}{w} \quad (6)$$

wenn  $w$  das Ionenprodukt des Wassers ist.

Die Zeitgesetze (2) und (5) der *inversen Reaktionen* müssen zu einem *Gleichgewichte* der Form führen:

$$\frac{AB}{C} = \frac{hk_s + k_w + ik_a}{h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a} = f(h) \quad (7)$$

während die *Thermodynamik* verlangt:

$$\frac{AB}{C} = K = \text{konst.} \quad (8)$$

Die Gleichgewichtsform (7) ist somit ein „*Wegscheidersches Paradoxon*“. Wenn es *verschwinden* soll, so muß zwischen den *sechs* Koeffizienten die Beziehung bestehen:

$$\frac{k_s}{\lambda_s} = \frac{k_w}{\lambda_w} = \frac{k_a}{\lambda_a}, \quad (9)$$

wonach von den *sechs* Koeffizienten *nur vier unabhängig* sind. Eliminieren wir zwei der Koeffizienten aus (9), so geht in der Tat die Gleichgewichtsbedingung (7) in die von der Thermodynamik geforderte (8) über.

Die Beziehung (9) ist im gegebenen Falle der mathematische Ausdruck für das sogenannte „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.). Dieses Prinzip experimentell zu überprüfen war der eigentliche Zweck unserer Untersuchungen.

Zu diesem Behufe haben wir versucht, die *raschen* Reaktionen (3) zu messen. Die Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  hat bereits C. WAGNER nach einer sinnvollen Methode, die den bekannten „*Landoltversuchen*“ konform ist, gemessen. Wir haben die Messungen von C. WAGNER wiederholt und seine Meßergebnisse bestätigen können. Unerklärlicherweise ergeben aber die Landoltversuche für  $k_2$  einen Wert, der mit den *direkten* Beobachtungen *unvereinbar* ist. Die dritte Reaktion in (3) verläuft nämlich unmeßbar rasch, während sie nach dem in den Landoltversuchen gefundenen Werte von  $k_2$  meßbar sein sollte.

Wir haben daher die Reaktionen (3) in sogenannten „*Schüttversuchen*“ auf *direktem Wege* gemessen und für  $k_2$  in der Tat einen *sehr viel größeren* Wert erhalten. Wenn auch unsere Meßergebnisse zu wenig genau sind, um von ihnen sagen zu können, daß durch sie das P. M. R. widerlegt sei, so können wir noch weniger behaupten, daß sie dieses Prinzip stützen.

Gibt man aber die Existenz von *einseitigen Reaktionen* und *einseitigen Gleichgewichten*, die von E. BAUR und seinen Mitarbeitern untersucht worden sind, zu, so lassen sich die klassischen Gesetze der chemischen Kinetik derart abändern und erweitern, daß aus ihnen nicht nur die Existenz solcher einseitiger Reaktionen hervorgeht, sondern auch das P. M. R. als eine thermodynamische Forderung *wegfällt*. Dann lautet das Zeitgesetz der *Bildung* der Bisulfitverbindung:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a)(AB - KC) \quad (10)$$

und das ihres *Zerfalles*:

$$\frac{-dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a) \left( C - \frac{AB}{K} \right), \quad (11)$$

welche Zeitgesetze — ganz *unabhängig* von den Werten der sechs Geschwindigkeitskoeffizienten — zu dem von der Thermodynamik geforderten Gleichgewichte (8) führen.